

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報 (A) 平2-2856

⑤Int. Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 ⑬公開 平成2年(1990)1月8日
 B 01 D 71/64 39/16 C 7824-4D
 C 08 J 9/28 C F G 6703-4D
 // C 08 L 79/08 1 0 1 8517-4F
 8517-4F

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

④発明の名称 多孔質膜

②特 願 昭63-212136

②出 願 昭63(1988)8月26日

優先権主張 ③昭62(1987)11月13日 ③日本(JP) ①特願 昭62-286782

④発明者 伊藤 元 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社内
 ④発明者 高橋 洋 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社内
 ④発明者 竹端 幸治 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社内
 ④発明者 吉田 晴彦 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社内
 ④発明者 青木 邦廣 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社内
 ④出願人 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号
 ④代理人 弁理士 吉沢 敏夫

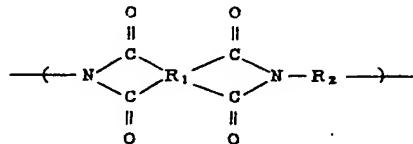
明細書

1. 発明の名称

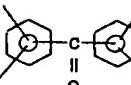
多孔質膜

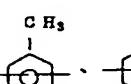
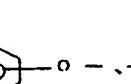
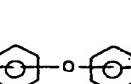
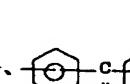
2. 特許請求の範囲

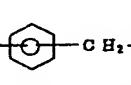
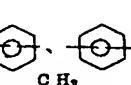
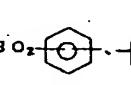
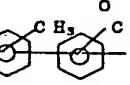
1) 下記の一般式



[但し、R₁ は  、  または

 の 4 値の基で、R₂ は  、

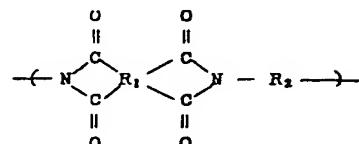
 、  、  、  。

 、  、  、  または  の 2 値の基を示す]

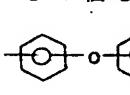
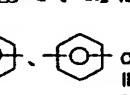
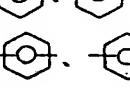
(1)

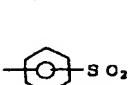
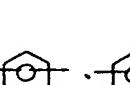
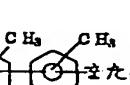
で示される繰り返し単位を有するポリイミドからなり、細孔の平均孔径が 0.20 μm 以下、膜厚が 50 μm 以上で水フラックスが 1.5 $\text{ml}/\text{cm}^2 \cdot \text{min} \cdot 10 \text{ psi}$ 以上であることを特徴とする液体濾過用多孔質膜。

2) 下記の一般式



[但し、R₁ は  、  または  の 4 値の基で、R₂ は  、  、  。

 、  、  。

 、  または  。

 、  または  。

の 2 値の基を示す]

で示される繰り返し単位を有するポリイミドからなり、膜厚が 50 μm 以上、0.11 μm 粒子捕集効率が 99.999% 以上で空気の流速 5 cm/sec に対する圧力損失が 5.0 cmH_2O 以下であることを特徴とする気体濾過用多孔質膜。

5 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は液体や気体中に存在する微粒子の滤過等に有効な多孔質膜に関する。

〔従来の技術〕

多孔質膜を用いる滤過技術は年々用途が拡大されており、それに伴なつて種々の機能を兼ね備えた多孔質膜が要求されるようになつてきた。たとえば超臨界ボイラーの用水処理等の水処理においては小粒子の阻止が可能で水フラックスが高くかつ耐熱性を有する多孔質膜が要求されている。

流体中の微粒子除去用の多孔質膜としては従来より酢酸セルロース、ポリスルファン、ポリ

けであり、精密滤過に好適な膜は提案されていない。そして前記限外滤過膜は透水速度が小さく、必要以上に小さな微粒子を捕捉してしまうために目詰りしやすく膜性能の低下が非常に早いという欠点を有していた。またポリイミドに他のポリマーをブレンドした精密滤過膜は通常ブレンドするポリマーの耐熱性がポリイミドに比べて劣るため、耐熱性が低下するという欠点を有していた。

一方、空气净化等の気体中の微粒子除去に用いられている多孔質膜は不織布やワインディングタイプのフィルターと比較すると除去性能の信頼性はある程度向上しているものの、圧力損失が大きい点と耐熱性が低い点が問題である。

このような状況に鑑み、本発明者等は機械特性に優れ、耐熱性、耐溶剤性が良好で、微粒子の阻止径が小さくて流体透過性が多い多孔質膜を開発すべく鋭意研究し、本発明を完成した。

〔問題点を解決するための手段〕

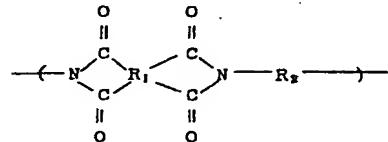
本発明の要旨は、下記の一般式

エーテルスルホン、ポリテトラフルオロエチレン等が用いられ、また高温下ではセラミックス等の無機物が利用されてきた。一方、近年耐熱性の高分子素材としてポリイミド等が提唱されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、前記酢酸セルロース、ポリスルファン、ポリエーテルスルホンは耐熱性、機械的強度、耐溶剤性の点で充分ではなく、前記ポリテトラフルオロエチレンにおいても 160 $^{\circ}\text{C}$ を越えるような高温下では機械的強度が著しく低下するため実用上充分な耐熱性が得られていない。またセラミックス等の無機物においては、多孔質体の製法が複雑でコストも高く、柔軟性に欠けているため取扱い性が悪い点が問題であり、更に処理液中への溶出の問題や焼却廃棄ができないという不都合があつた。

ポリイミド膜は耐熱性、機械的強度、耐溶剤性等は優れているものの、ガス分離用の均質膜や限外滤過膜用の微多孔質膜が知られているだ



〔但し、 R_1 は  、  または  〕

の 4 倍の基で、 R_2 は  、  、  、  、  、  、

  または  

の 2 倍の基を示す〕

で示される繰り返し単位を有するポリイミドからなり、細孔の平均孔径が 0.20 μm 以下、膜厚が 50 μm 以上で水フラックスが 1.5 $\text{ml}/\text{cm}^2 \cdot \text{min} \cdot 1.0 \text{ psi}$ 以上であることを特徴とする

液体濾過用多孔質膜にあり、更に、前記一般式で示される繰り返し単位を有するポリイミドからなり、膜厚が $50 \mu\text{m}$ 以上、 $0.11 \mu\text{m}$ 粒子捕集効率が 99.999% 以上で空気の流速 5 cm/sec に対する圧力損失が $50 \text{ cmH}_2\text{O}$ 以下であることを特徴とする気体濾過用多孔質膜にある。

本発明においては前記の繰り返し単位で示される種々の構造を有するポリイミド重合体が用いられるが、これらは単独あるいは 2 種以上の混合物として利用することができる。

本発明の多孔質膜の膜厚は $50 \mu\text{m}$ 以上である。この膜厚は取扱い性等の実用性能の点から設定されたものであり、膜厚が $50 \mu\text{m}$ 未満のものは既して機械的強度が劣り、取扱い時に損傷されやすいという問題がある。膜厚の上限値は特に限定されないがおよそ $150 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

尚、膜の形状は特に限定されず、平膜、中空糸膜、管状膜等の任意の形状をとることができます。

単位の大きい穀な指型あるいはボイド状構造を有する非対称多孔質膜を挙げることができる。この場合、緻密層の厚みは厚いほど機械的強度が乏し、薄いほど水フラックスが増加するため用途に応じて適宜選択することができるが、通常両者のバランスから $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ であることが望ましく、 $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲にあることがより好ましい。緻密層に続く構造単位のより大きい穀な部分はスponジ状の網目構造が漸次大きくなる構造であつてもよいが、より大きな水フラックスを得るためにには空孔率の高い指型あるいはボイド状構造であることが望ましい。これらの構造は緻密層と必ずしも明瞭な境界面を有していない場合が多いが、通常は内部に向つて指型あるいはボイド状の空洞部として発達し、その最大部分の直径はおよそ $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度である。

尚、この多孔質膜は通常単独で使用されるが他の支持体等に積層した複合膜として使用することができる。

本発明の水濾過用の多孔質膜は細孔の平均孔径が $0.20 \mu\text{m}$ 以下である。細孔の平均孔径は直円筒状の貫通孔である場合は、その直径の平均値を採用することができるが、一般に微細孔形態は複雑で、孔径を実測することは容易ではない。そのため実用上は粒径既知の单一分散ラテックス粒子を用いてその分離特性から平均孔径を推定したり、エアーフロー法によつて平均孔径を知ることができる。

本発明において平均孔径はエアーフロー法によつて測定される値であるが、その測定方法は ASTM F316 に記載されている。又、最大孔径はパブルポイント法によつて測定できる。

細孔の平均孔径は $0.20 \mu\text{m}$ 以下であるが、更に滤過精度が要求される用途に対しては、 $0.15 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $0.10 \mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましい。

この水濾過用多孔質膜の構造は特に制限されるものではないが、好ましいものとして表面に前記平均孔径の緻密層を有し、内部により構造

又、この水濾過用多孔質膜の水フラックスは $1.5 \text{ ml/cm}^2 \cdot \text{min} \cdot 10 \text{ psig}$ 以上である。即ち、細孔の平均孔径が $0.20 \mu\text{m}$ 以下と小さく、膜厚が $50 \mu\text{m}$ 以上と厚いにも拘らず、高い水フラックスを有している点に特徴がある。水フラックスが $1.5 \text{ ml/cm}^2 \cdot \text{min} \cdot 10 \text{ psig}$ 以上であるため単位膜面積当りの処理水量を充分確保できるという利点を有している。水フラックスがこれより小さくと充分な処理水量が確保できず好ましくない。水フラックスは $2.0 \text{ ml/cm}^2 \cdot \text{min} \cdot 10 \text{ psig}$ 以上であることがより好ましい。

本発明の気体濾過用多孔質膜は $0.11 \mu\text{m}$ 粒子捕集効率が 99.999% 以上、かつ空気の流速 5 cm/sec に対する圧力損失が $40 \text{ cmH}_2\text{O}$ 以下のものである。

ここに $0.11 \mu\text{m}$ 粒子捕集効率とは、多孔質膜(フィルター)を直径 4.7 cm のディスク状に切り取りメンブランフィルター・ホルダーに組み込んだ後、フィルターの上流側に JIS Z 8901 の多分散 DOP エアロゾルを導入し、フィルター

面積当りエア流量を 5 cm/sec に設定し、光散乱式粒子計数器によつてフィルターの上流側と下流側のエアロゾル濃度を計測し、粒径 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ から $0.5\text{ }\mu\text{m}$ の範囲の粒子の上流側濃度に対する下流側濃度の百分率として求められる値をいう。また圧力損失は前記測定中のフィルターの上流側と下流側の差圧を差圧計によつて測定される値をいう。

このフィルターの細孔構造は水銀過用多孔質膜と同様に特に限定されないが、たとえば全体が均質のもしくは不均質のスポンジ状構造、あるいはスポンジ状構造とより大きい指状構造とからなる非対称構造をとることができ。このスポンジ状構造等の粒子捕捉効率を決める微細孔の好ましい孔径は膜厚等によつて変動するが $0.1\sim0.5\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましく、孔径が $0.5\text{ }\mu\text{m}$ を超えると $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 微粒子の捕捉効率が低下し、一方孔径が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 未満では圧力損失が大きすぎるので好ましくない。

気体過用フィルターのモジュール構造とし

はミストを含む蒸気を強制的に接触させる製膜方法をいう。蒸気凝固法は湿式製膜法と比較すると薄膜状物中の重合体-溶媒系の相分離開始とそれに続く重合体の凝固開始の間の時間を長くすることができ、これによつて重合体の凝固速度が遅くなるために非多孔質のない多孔質膜を得ることができるものと考えられる。

重合体の良溶媒としては α -メチルビロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、1,4-ジオキサン、トリクロルエチレン等を挙げることができ、重合体をこれらの溶媒に溶解させた重合体溶液を調製する。

重合体溶液中の重合体の含有量は、多孔質膜の空孔率、孔径分布等に影響を及ぼし、溶媒の種類によつて最適含有量は変化するが、およそ $2\sim40\text{ 重量\%}$ 程度であることが好ましく、 $5\sim30\text{ 重量\%}$ であることがより好ましい。

重合体溶液から調製される薄膜状物の厚みは目的とする多孔質膜の厚みによつて適宜設定すればよいが、通常の場合およそ $50\sim200\text{ }\mu\text{m}$

では、種々の形態を採用しうるが、例えば、アーリーツ状に折曲げてハウジング内に固定したもの、あるいはディスク状に切り取つてメンブランホルダーに組み込んだもの等が挙げられる。

この気体過用フィルターは、使用に際し孔径が同一なものあるいは異なるものを複数枚積層して用いてもよく、また他のフィルターと積層構造にして用いてもよい。又、気体の流れの方向は特に限定されるものではないが、細孔構造が非対称構造である場合はボイド側から緻密層側へ流す方が、自詰りが遅く寿命が長くなるため好ましい。

次に本発明の多孔質膜の製造方法について述べる。製膜方法として種々の方法を採用しうるが好ましい方法として以下に掲げる蒸気凝固法を挙げることができる。

ここで蒸気凝固法とは、前記重合体を良溶媒に溶解した重合体溶液からなる薄膜状物の少なくとも一方の表面に、前記良溶媒と相溶性があり前記重合体を溶解しない貧溶媒の飽和蒸気又

μm 程度とすればよく、前記重合体溶液をガラス板、金属板、重合体フィルム、回転ドラム、エンドレスベルト等の表面が平滑な物体の上に流延、塗布等することによつて得ることができるが、薄膜状物の平滑性が損われない限り多孔質重合体フィルム等の多孔質物体を用いることができる。

また、重合体溶液中の重合体濃度を適宜選択し、中空糸用ノズルを用いて紡糸することによつて中空糸状の薄膜状物とすることもできる。更にスリット状の溝から重合体溶液を流下させることにより支持体を使用することなくシート状の薄膜状物を形成させることができる。

通常薄膜状物は、作製後直ちに蒸気と接触させるが若干時間を経過した後に蒸気と接触させてもよい。

蒸気凝固法においては飽和蒸気又はミストを含む蒸気が使用されるが、ミストを含む蒸気は不飽和蒸気であつてもよいが飽和蒸気である方が好ましい。

このような飽和蒸気又はミストを含む蒸気を発生させる液体としては前記重合体の良溶媒となる液体であればいかなるものであつてもよいが、その代表例として水を挙げることができ、更に、メチルアルコール、エチルアルコール、メチルエチルケトン、アセトン、テトラヒドロフラン、酢酸メチル等の蒸気の発生が容易な低沸点の有機溶媒を挙げることができる。しかしながら取扱い性、作業環境、安全性、経済性等を考慮すると水を用いることが好ましい。

ここでは代表例として、飽和水蒸気又はミストを含む水蒸気を重合体溶液からなる薄膜状物の表面に供給する製法について説明する。水蒸気は公知の装置によつて温度や湿度を調節して供給させることができが、通常は減圧の飽和水蒸気をノズルから噴出させ薄膜状物の表面に供給する方法が採用される。

重合体溶液の濃度、薄膜状物の厚み、良溶媒の沸点、良溶媒と水との相溶性等によつて重合体の凝固速度、凝固挙動が異なるので、水蒸気

た水の水溶液として流去することにより除去することができる。

重合体の凝固後によつて得られた多孔質膜の内部に良溶媒等が残存している場合は、必要に応じて乾燥、水洗等により除去すればよい。

〔実施例〕

以下、実施例により本発明を説明する。実施例においてエアーフラックス、水フラックス、最大孔径、平均孔径は次の方法により測定した。又、実施例において各成分の使用量は全て重量部を示す。

エアーフラックスは、直径25mmに打ち抜いた多孔質膜をメンプランフィルター・ホールダーに組み込み、20℃の清浄空気を膜間差圧1.0psiで供給し、その透過流量を測定することによつて求めた。

水フラックスは直径25mmに打ち抜いた多孔質膜をエタノールに浸漬し、ついで水と置換して微細孔内に水を導いた後同様にしてメンプランフィルター・ホールダーに組み込み、20℃の清

の温度、湿度、供給速度、供給時間等の条件を適宜選択することによつて孔径、孔径分布、及び空孔率等を好ましい値にコントロールすることができる。

薄膜状物の表面に対する飽和水蒸気又はミストを含む水蒸気の供給量はおよそ0.1~1.000mg/sec·cm²程度であることが好ましく、およそ0.5~1.00mg/sec·cm²程度であることがより好ましい。又、水蒸気等の供給量はおよそ10分間以内で充分である。

薄膜状物の表面に対する水蒸気の供給方向は特に限定されないが、水蒸気の供給効率を考慮すると垂直方向から供給することが好ましい。

重合体溶液からなる薄膜状物の表面へ水蒸気を供給することにより重合体成分が凝固され、多孔質構造が形成される。その際、重合体の凝固促進及び再溶解防止の点から、水蒸気の供給中や供給後において薄膜状物もしくは多孔質化された重合体から、良溶媒を除去することが好ましい。良溶媒は蒸発により、もしくは凝縮し

畳水を膜間差圧1.0psiで供給し、その透過流量を測定することにより求めた。

最大孔径と平均孔径はバブルポイント法とエアーフロー法によつた。直径25mmに打ち抜いた多孔質膜をミネラルオイルに5分間浸漬し、次いでメンプランフィルター・ホールダーに組み込み、膜の片側に20℃の清浄空気を毎分1kg/mm²で直線的に圧力を増加させながら加圧供給して、膜の反対側にエアーポンプが透過しはじめた時の差圧をバブルポイントとし、その後エアーポンプが増加してミネラルオイルに浸漬しない状態でのエアーポンプの1/2に達した時の差圧を平均孔径圧力とした。そして次式によりバブルポイントから最大孔径を、平均孔径圧力から平均孔径を得た。

$$d = \frac{\Delta T \cos \theta}{\Delta P}$$

ただし、dは微細孔径（最大孔径又は平均孔径）、Tは液体の表面張力（ミネラルオイルでは34dyne/cm）、θは接触角、ΔPは差圧（バ

アルボイント又は平均孔径圧力)であり $\cos\theta = 1$ とした。

実施例 1

ポリイミド樹脂(チバガイギー社製 xu218) 120部をジメチルフォルムアミド 880重量部に溶解した後、フィルム作製用アリケーターを用いてガラス板上に厚み 25.4 cm に流延して重合体溶液の薄膜状物を形成した。次いで該薄膜状物の表面に対して 2 kg/cm² の飽和水蒸気を、長さ 30 cm、幅 2 cm のスリットを有する円筒管ノズルから水蒸気流量が 167 g/cm² となるように 1 分間供給して重合体を凝固させた。尚、薄膜状物はノズルから 30 cm の位置に垂直においた。

次に凝固した重合体をガラス板よりはく離し、約 10 分間流水洗浄した後、室温で 24 時間乾燥した。

得られた膜の膜厚、エアーフラックス、水フラックス、最大孔径、平均孔径、0.11 μm 粒子捕集効率及び圧力損失を第 1 表に示した。ま

実施例 5

実施例 2 と同様の重合体溶液を用いガラス板のかわりに直径 350 mm、幅 300 mm のステンレススチール製回転ドラムを周速度 20 cm/sec で回転させ、重合体溶液をナイフコータで厚み 22.5 μm に連続的に流延し、実施例 1 と同様のノズル 4 本を回転ドラムの 1/12 周間隔に回転ドラム面から 15 cm の位置に設け、水蒸気流量を 93.0 g/cm² として凝固させ、はく離、巻取りを行ない、幅 300 mm、長さ 10 m の多孔質膜を得、第 1 表の結果を得た。

実施例 6

ポリイミド(アップジョン社製、PI-2080)を用いポリマー濃度を 1.1 重量% とし、それ以外は実施例 1 と同様にして多孔質膜を得た。

実施例 7

溶媒としてジメチルアセトアミドを用い、ポリマー濃度を 1.0 重量% とし、それ以外は実施例 6 と同様にして多孔質膜を得た。

た走査型電子顕微鏡で観察したところ、膜の表面には孔径 1 μm 以下の微細孔からなる緻密層があり、この緻密層の厚みはおよそ 1.5 μm であつた。その内部は 5 ~ 100 μm の円筒径を有する指型構造が膜厚方向に対して 30° 程度傾斜して連なつていた。

得られた膜を 47 °C に打ち抜き、湿熱 160 °C で 12 時間処理を行なつたところ、処理後の膜の収縮率は 1% 未満であつた。又、乾熱 250 °C、12 時間処理後の収縮率も 1% 未満であつた。

実施例 2 ~ 4

実施例 2 においては重合体濃度を 1.0 重量% とし、実施例 3 においては溶媒をジメチルアセトアミドとし、重合体濃度を 1.0 重量% とし、実施例 4 においては溶媒を N-メチルピロリドンとし、重合体濃度を 1.0 重量% として、それ以外の条件はいずれも実施例 1 と同様にして多孔質膜を製造した。

得られた結果を第 1 表に示した。

第 1 表

	膜 厚 μm	エアーフラックス $l/cm^2 \cdot min \cdot 10 \text{ psi}$	水 フ ラ ッ ク ス $ml/cm^2 \cdot min \cdot 10 \text{ psi}$	最 大 孔 径 μm	平 均 孔 径 μm	0.11 μm 粒子 捕 集 効 率 (%)	空 気 流 速 5 cm/sec に 対 す る 壓 力 損 失 ($mm H_2O$)
実施例 1	103	4.5	16.0	0.19	0.09	99.99991	4.8
〃 2	84	7.2	29.3	0.31	0.15	99.99995	2.9
〃 3	92	6.9	26.7	0.22	0.11	99.99997	3.1
〃 4	96	5.3	18.6	0.45	0.18	99.99993	4.0
〃 5	106	8.2	31.2	0.19	0.12	99.99997	2.6
〃 6	82	4.6	17.5	0.20	0.09	99.99992	4.6
〃 7	78	6.2	20.4	0.18	0.14	99.99996	3.4

〔発明の効果〕

本発明の多孔質膜は耐熱性に優れており、保存安定性が良好で乾燥状態で保存しても膜構造が変化しないので取扱いが容易である。

水処過用のものは精密過濾に適した孔径を有し透過阻止可能な粒径が小さいにもかかわらず著しく高い水フラックスを有しており、超臨界ボイラー用水の水処理、原子力発電、火力発電の復水処理、電子回路製造における超純水の製造を始めとする種々の分野に適用することができる。

又、気体処過用のものは微粒子捕集効率が大きいにもかかわらず圧力損失が小さく、エアフィルター用等に使用することができる。

特許出願人 三菱レイヨン株式会社

代理人 弁理士 吉澤敏夫

